

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

JP-A-2000-285933

From line 40 on column 1 to line 24 on column 2

[0001]

[Technical Field to which the Invention Belongs]

This invention relates to a fuel cell.

[0002]

[Prior Art]

Hydrogen-oxygen fuel cells are known as a power generating system in which the sole reaction product is water in principle, thereby exerting little undesirable influences on the environment of the earth. In particular, research into fuel cells which have a solid polymer electrolyte made of perfluorosulfuric acid cation-exchange resin is greatly advancing in recent years. Consequently, fuel cells of this type are achieving compact and higher output, and are expected to be put into practical application as the power source of motor vehicles, and the like.

[0003]

The electrolyte membrane of the solid polymer electrolyte fuel cell is made generally of a film of proton-conducting ion exchange resin having a thickness between 50 and 200 μm . In particular, an ion exchange membrane made of a perfluorocarbon polymer having sulfuric acid groups is known to have excellent fundamental properties and is widely investigated. JP-A-8-119612 ("JP-A" means unexamined published Japanese patent application) discloses an inorganic

proton-conducting film made of unhydrated molybdic acid, which has greater durability than the polymer electrolyte membrane.

[0004]

A polymer electrolyte fuel cell of this type has gas diffusing electrode layers on both surfaces of the electrolyte membrane. Electric power is generated by the reaction between a gaseous fuel such as hydrogen or a liquid fuel such as methanol supplied to one of the electrode layer and oxidizers such as oxygen or air to the other electrode layer. In order to improve the output of this type of fuel cell, enhancement of the catalytic activity of the electrode, improvement of gas-diffusion electrode properties, reduction of ohmic losses, suppression of electrolyte membrane degradation, and the like have been attempted. The ohmic losses include losses due to the resistance of conductive materials, contact resistance and film resistance. The degradation of the electrolyte membrane includes the physical destruction of the membrane due to the vaporization of water in the electrolyte membrane and the increase of membrane resistance.

[0005]

On the other hand, attempts are also made to make fuel cell systems smaller in order to employ fuel cells as a long life power source of portable equipment. In such fuel cell systems, size reduction of attachments including humidifiers and reformers are being considered.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English Abstract
of Document 4)

(11) Publication number : 2000-285933

(43) Date of publication of application : 13.10.2000

(51) Int.CI.
H01M 8/02
H01M 4/86
H01M 8/10

(21) Application number : 11-093894

(71) Applicant : TOSHIBA CORP

(22) Date of filing : 31.03.1999

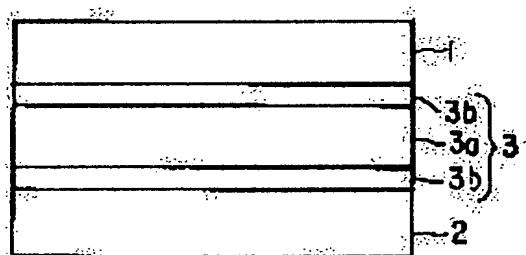
(72) Inventor : OZU HIDEYUKI
TOMIMATSU MOROHIRO
AKASAKA YOSHIHIRO
YASUDA KAZUHIRO
TAKASHITA MASAHIRO

(54) FUEL CELL

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell simplifying moisture control for an electrolytic film such as moisture retention control.

SOLUTION: A fuel cell is provided with a unit cell with multiple laminated electromotive parts having a fuel electrode 1, an oxidant electrode 2, and an electrolytic film 3 held between both of these electrodes. The electrolytic membrane 3 is constructed with a laminated body comprising an organic compound film 3a with proton conductivity and an inorganic glass film 3b with proton conductivity laminated at least on a fuel electrode 1 side surface of the organic compound film 3a.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-285933

(P2000-285933A)

(43)公開日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(51)Int.Cl.

H 01 M 8/02
4/86
8/10

識別記号

F I

マークコード(参考)

H 01 M 8/02
4/86
8/10

P 5 H 0 1 8
B 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平11-93894

(22)出願日 平成11年3月31日 (1999. 3. 31)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 大団 秀行

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 富松 師浩

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

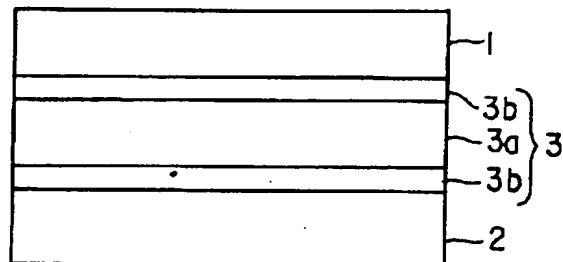
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池

(57)【要約】

【課題】 保湿管理等の電解質膜の水分管理を簡素化することが可能な燃料電池を提供する。

【解決手段】 燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質膜を有する起電部を複数積層したユニットセルを備えた燃料電池において、前記電解質膜はプロトン導電性を有する有機化合物膜と、この有機化合物膜の少なくとも前記燃料極側に位置する面に積層されたプロトン導電性を有する無機系ガラス膜との積層体により構成されることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質膜を有する起電部を複数積層したユニットセルを備えた燃料電池において、前記電解質膜は、プロトン導電性を有する有機化合物膜と、この有機化合物膜の少なくとも前記燃料極側に位置する面に積層されたプロトン導電性を有する無機系ガラス膜との積層体により構成されることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 前記プロトン導電性を有する無機系ガラス膜は、前記有機化合物膜の両面に積層され、かつ各無機系ガラス膜は多孔質構造を有し、前記燃料極側に接する面の細孔が前記酸化剤極側に接する面の細孔に比べて小さいことを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項3】 燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質膜を有する起電部をユニットセルを備えた燃料電池において、前記電解質膜は、プロトン導電性を有する無機系ガラスにより構成されることを特徴とする燃料電池。

【請求項4】 前記プロトン導電性を有する無機系ガラスからなる電解質膜は、前記燃料極側に接する面に比べて前記酸化剤極側に接する面により多くの細孔を有することを特徴とする請求項3記載の燃料電池。

【請求項5】 燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質膜を有する起電部を複数積層したユニットセルを備え、燃料として液体燃料を用いる燃料電池において、前記電解質膜に接する燃料極および酸化剤極の触媒層は、それぞれ複数の触媒粒子およびプロトン導電性粒子を有すると共に、前記触媒粒子が前記プロトン導電性粒子により互いに電気的に接続されていることを特徴とする燃料電池。

【請求項6】 前記プロトン導電性粒子は、無機系のプロトン導電性粒子であることを特徴とする請求項5記載の燃料電池。

【請求項7】 前記電解質膜は、プロトン導電性を有する無機系ガラスからなることを特徴とする請求項5記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術の分野】 本発明は、燃料電池に関する、

【0002】

【従来の技術】 水素-酸素燃料電池は、その反応生成物が原理的には水のみであり、地球環境への悪影響が殆どない発電システムとして知られている。特に、バーフルオルスルホン酸型陽イオン交換樹脂を用いた固体高分子電解質型燃料電池は、近年の研究が進み、高密度・高出力が可能になりつつあり、車載用電源等への実用化が大いに期待されている。

【0003】 固体高分子電解質型燃料電池に用いられる電解質膜は、通常厚さ50～200μmのプロトン伝導性イオン交換樹脂が用いられ、特にスルホン酸基を有するバーフルオロカーボン重合体からなるイオン交換膜が基本特性に優れ、広く研究されている。また、特開平8-119612号公報には高分子電解質膜に比べてより耐久性に優れている水和物のないモリブデン酸のような無機系プロトン伝導膜を使用することが開示されている。

10 【0004】 この種の燃料電池においては、電解質膜の両面にガス拡散性の電極層を形成し、各電極に燃料である水素またはメタノール等のガス状もしくは液体状の燃料を、酸化剤である酸素または空気をそれぞれ供給することにより発電を行うものである。このような燃料電池において、出力特性を向上する目的で、電極触媒活性の向上、ガス拡散電極の特性改善、抵抗損の低減、電解質膜の劣化抑制等の検討がなされている。前記抵抗損としては、導体抵抗損、接触抵抗損、膜抵抗損が挙げられる。前記電解質膜の劣化としては、電解質膜中の水分揮発による膜の物理的破壊や膜抵抗の増加が挙げられる。

20 【0005】 一方、最近の携帯機器の長時間使用を対応するため燃料電池システムを小型化する研究もなされている。この燃料システムでは、加湿器、改質器等の付属機器を小型化することも検討されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 イオン交換膜の抵抗は、膜の含水率が高いほど、膜中のイオン交換基濃度が高いほど、または膜の厚さが薄いほど、小さくなる傾向にある。膜の含水率は、供給するガスの湿度の運転条件により変化し、かつ入手し得るイオン交換膜のイオン交換基濃度は必ずしも一定の制限がある。このため、膜厚の薄いイオン交換膜を用いるという比較的容易な方法により膜抵抗損を低減することが可能である。

30 【0007】 しかしながら、イオン交換膜厚を薄くすると、膜自身の強度の低下や膜中の水分低下による強度低下が生じて膜の寿命が低下する。特公平5-75835号公報、特公平6-10277号公報等には、膜抵抗の低減のためにイオン交換膜を薄膜化した際の寸法安定性及び機械的強度を改善する方法として、多孔性のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のフィルムにバーフルオロ系イオン交換樹脂を含浸させることにより、イオン交換膜を補強することが開示されているが、必ずしも十分なものではない。

40 【0008】 電解質膜として用いられる固体高分子イオン交換膜では、同膜中を燃料極から酸化剤極にプロトンが伝導するときに、同膜中の水が移動することが知られている。その上、燃料極側で燃料ガスからプロトンを生成するときに反応熱が発生する。その結果、長時間使用すると局部的に電解質膜の機械的強度が低下し、電解質膜の劣化による出力低下の原因となる。

【0009】一般に、固体高分子イオン交換膜を電解質膜として用いた燃料電池においては、電解質膜の水分を調整する目的で燃料を加湿させるなど、電解質膜の保湿管理をする機構を備えることで電解質膜の劣化を抑制する工夫がなされている。しかしながら、保湿機構は電池本体と比較して大きな体積を占有するため、燃料電池の小型化の障害になる。

【0010】本発明の目的は、保湿管理等の電解質膜の水分管理を簡素化して小型化することが可能な燃料電池を提供しようとするものである。

【0011】一方、改質器を使用せずに液体またはガス状のメタノールを直接電極に供給するタイプの燃料電池においては、使用時に燃料として用いられるメタノールの一部が電解質膜に浸透して電解質膜が膨潤したり、酸化剤極側に達したメタノールが直接酸化剤と反応を起こして燃料が有効に出力に反映されない等の問題（メタノール・クロスオーバー）を生じる。

【0012】本発明の別の目的は、メタノール等の液体燃料の電解質膜への浸透を抑制することにより、電解質膜の劣化を抑制して、出力特性を向上した燃料電池を提供しようとするものである。

【0013】本発明のさらに別の目的は、触媒層にプロトン導電の連結バスを形成することにより、高性能で小型の燃料電池を提供しようとするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明に係わる燃料電池は、燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質膜を有する起電部を複数積層したユニットセルを備えた燃料電池において、前記電解質膜は、プロトン導電性を有する有機化合物膜と、この有機化合物膜の少なくとも前記燃料極側に位置する面に積層されたプロトン導電性を有する無機系ガラス膜との積層体により構成されることを特徴とするものである。

【0015】本発明に係わる燃料電池において、前記プロトン導電性を有する無機系ガラス膜は前記有機化合物膜の両面に積層され、かつ各無機系ガラス膜は多孔質構造を有し、前記燃料極側に接する面の細孔が前記酸化剤極側に接する面の細孔に比べて小さい形態を持つことが好ましい。

【0016】本発明に係わる別の燃料電池は、燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質膜を有する起電部を複数積層したユニットセルを備えた燃料電池において、前記電解質膜は、プロトン導電性を有する無機系ガラスにより構成されることを特徴とするものである。

【0017】本発明に係わる別の燃料電池において、前記プロトン導電性を有する無機系ガラスからなる電解質膜は、前記燃料極側に接する面に比べて前記酸化剤極側に接する面により多くの細孔を有することが好ましい。

【0018】本発明に係わるさらに別の燃料電池は、燃

料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質膜を有する起電部を複数積層したユニットセルを備え、燃料として液体燃料を用いる燃料電池において、前記電解質膜に接する燃料極および酸化剤極の触媒層は、それぞれ複数の触媒粒子およびプロトン導電性粒子を有すると共に、前記触媒粒子が前記プロトン導電性粒子により互いに電気的に接続されていることを特徴とするものである。

【0019】本発明に係わるさらに別の燃料電池において、前記プロトン導電性粒子は無機系のプロトン導電性粒子であることが好ましい。

【0020】本発明に係わるさらに別の燃料電池において、前記電解質膜はプロトン導電性無機系ガラスからなることが好ましい。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の燃料電池を詳細に説明する。

【0022】この燃料電池は、次に列挙する2つの形態を有する。

20 【0023】1) 燃料電池

この燃料電池は、燃料極と、酸化剤極と、これら両電極に挟持され、プロトン導電性を有する有機化合物膜およびこの有機化合物膜の少なくとも前記燃料極側に位置する面に積層されたプロトン導電性を有する無機系ガラス膜との積層体からなる電解質膜とを持つ起電部を複数積層したユニットセルを備えた構造を有する。

【0024】前記燃料電池において、プロトン導電性を有する無機系ガラス膜が前記有機化合物膜の酸化剤電極側に位置する面にも積層された構造を有することが好ましい。このような起電部は、例えば図1に示すように燃料極1（触媒担持カーボン）と、酸化剤極2（触媒担持カーボン）と、これら両電極1、2に挟持され、プロトン導電性を有する有機化合物膜3aを中間としてその両側（燃料極1、酸化剤極2）にプロトン導電性を有する無機系ガラス膜3b、3bを積層した電解質膜3とから構成される。

【0025】前記プロトン導電性を有する有機物は、例えばスルホン酸基またはカルボン酸基などの陽イオン交換基を有するフルオロカーボン重合体よりなるもののが好ましい。かかるフルオロカーボン重合体としては、 $\text{CF}_3 = \text{C}\text{F}_2$ と $\text{CF}_2 = \text{C}\text{F}_3$ 、 $(\text{OC}\text{F}_2\text{C}\text{F}_X)_m - \text{O} - (\text{C}\text{F}_2)_n - \text{A}$ （式中、mは0～8の整数、nは0～12の整数、pは0または1、XはFまたは CF_3 、Aは SO_3H 基、 COOH 基またはその前駆体官能基を示す。）で表されるフルオロビニル化合物とのフルオロカーボン共重合体が好ましい。

【0026】前記フルオロビニル化合物の好ましい例を以下に列挙する。

【0027】 $\text{CF}_3 = \text{C}\text{F}\text{O}(\text{CF}_2)_1 - 8 - \text{A}$ 、
 $\text{CF}_2 = \text{C}\text{F}\text{O}\text{C}\text{F}_2\text{C}\text{F}(\text{CF}_2)_1 - \text{O}(\text{CF}_2)_1 - 8 -$

SO₂F₂

なよ、前記フルオロカーボン共重合体は、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン等のバーフルオロオレフィン、またはバーフルオロアルキルビニルエーテル等の第三成分を含む共重合体であってもよい。

【0028】前記イオン交換膜は、フィブリル状、纖維状、または不織布状のフルオロカーボン重合体で補強することを許容する。

【0029】前記プロトン導電性を有する有機化合物膜は、5～150μmの厚さを有することが好ましい。

【0030】前記プロトン導電性を有する無機系ガラスとしては、例えばガラス形成酸化物であるP₂O₅、SiO₂、B₂O₃、GeO₂、As₂O₃やガラス中間酸化物であるAl、Ga、Sc、Ti、Zr、Y、V、W、Nb、Mo、In、Sn、Fe、Sb、Bi、Pb、Th、Se、ランタノイド系、Ni、Cr、Co、Zn、Cu、Ag、Pd、Hf、Ta、Te、Po、Tl、Cdなどの遷移金属酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、または高原子価イオンの酸化物、或いはこれらの混合物を用いることができる。

【0031】前記プロトン導電性を有する無機系ガラスは、例えばゾルーゲル法によって作製する。

【0032】前記無機系ガラスは、例えば金属アルコレートの混合溶液を作製した後、加水分解を進行させてゲル化反応を起こさせ、湿潤ゲル、乾燥ゲル、またはガラス膜の形状に成型する。このように無機系ガラス膜は、前記3形態のいずれであってもよいが、膜の機械的強度や状態の安定性からはゲルを熱処理することで得られるガラス状膜を用いることが好ましい。

【0033】前記無機系ガラス膜は、多孔質構造を有することが好ましい。このような多孔質の無機系ガラス膜において、燃料極側に対向した無機系ガラス膜の面は緻密な面（細孔の小さいゲルもしくはガラス面）を有し、酸化剤極側に対向した無機系ガラス膜の面は大きな細孔径を有することが好ましい。前記細孔径の小さい面は、10～1000nmの細孔（ピーク径が500nm以下）を有し、前記細孔径の大きな面は500～3000nm（ピーク径が500～1000nm）の細孔を有することが好ましい。

【0034】前記燃料極側、酸化剤極側に対向した各無機系ガラス膜面の細孔は、それぞれ独立細孔、貫通細孔であることが望ましい。

【0035】前記無機系ガラス膜の厚さは、前記有機化合物膜（イオン交換膜）の厚さや電解質膜側の電極の表面積により適宜選択することができるが、イオン交換膜の厚さの1～70%、より好ましくは3～50%にすることが望ましい。前記無機系ガラス膜の厚さをイオン交換膜の厚さの1%未満にすると、水分の保湿やメタノールの浸透抑制に充分な効果を得ることが困難になる。一方、前記無機系ガラス膜の厚さがイオン交換膜の厚さの

70%を超えると電解質膜（固体高分子イオン交換膜+無機系ガラス膜）の抵抗が増大する恐れがある。

【0036】前記電解質膜の厚さは、特に限定しないが、200μm以下、特に有機化合物膜であるイオン交換膜が5～150μmの厚さにおいて大きな効果を奏する。

【0037】前記燃料極および酸化剤極は、特に限定されないが、例えば白金担持カーボンブラック粉末をPTFEなどの撥水性樹脂接着材で保持させた多孔質シートを用いることができる。この多孔質シートは、スルホン酸型バーフルオロカーボン重合体やその重合体で被覆された微粒子を含むことを許容する。

【0038】前記有機化合物膜（高分子イオン交換膜）と無機系ガラス膜との積層体からなる電解質膜は、例えば次のような方法により作製される。無機系ガラスと有機化合物のいずれか一方を膜状態にし、他方をこの膜に塗布法、スプレー法、印刷法により塗布乾燥して電解質膜を作製する。また、無機系ガラス膜及び有機化合物膜をそれぞれ別々にフィルム状に成形し、例えば120～230°C、0.5～30kg/cm²の条件でホットプレスして積層、一体化することにより電解質膜を作製する。

【0039】前記有機化合物膜を挟んでその両面に細孔分布（細孔径）の異なる無機系ガラス膜を形成するには、乾燥抑制剤（例えばホルムアミド）や触媒（酸性、塙基性）の量を制御する方法を採用することができる。ゾルーゲル法で無機系ガラス膜を作製する場合、混合金属アルコレートにホルムアミドなどの乾燥抑制剤を多く添加すると大きな細孔を有する無機系ガラス膜が作製できる。

【0040】前述した燃料電池は、例えば次のような方法により組み立てられる。

【0041】(a) 有機化合物膜（高分子イオン交換膜）と無機系ガラス膜との積層体からなる電解質膜の両面にガス拡散性を有する燃料極および酸化剤電極をそれぞれ接合して起電部を作製する。この時、燃料極を前記無機系ガラス膜側に取り付け、酸化剤電極を前記高分子イオン交換膜に取付ける。つづいて、複数の前記起電部をカーボンベーパー等の集電体を間に挟んで積層する。このようなユニットセルを燃料ガス（水素ガス、メタノール等）、液体燃料（メタノール等）または酸化剤ガス（酸素ガスまたは空気等）の通路となる溝が形成された一対の導電性の室枠に挟み込むことにより燃料電池を組み立てる。

【0042】(b) 前記電解質膜またはカーボンベーパーのような集電体の両面または片面に、白金担持カーボンとスルホン酸型バーフルオロカーボン重合体の混合物からなるガス拡散正の電極を塗布法、スプレー法または印刷法等により形成する。つづいて、これらを例えば120～350°C、2～100kg/cm²にてホットブ

レス法等により密着させることにより、複数の起電部を積層したユニットセルを作製する。このようなユニットセルを燃料ガス（水素ガス、メタノール等）、液体燃料（メタノール等）または酸化剤ガス（酸素ガスまたは空気等）の通路となる溝が形成された一对の導電性の室枠に挟み込むことにより燃料電池を組み立てる。

【0043】以上説明したように本発明に係わる燃料電池は、燃料極と、酸化剤極と、これら両電極に挟持され、プロトン導電性を有する有機化合物膜およびこの有機化合物膜の少なくとも前記燃料極側に位置する面に積層されたプロトン導電性を有する無機系ガラス膜との積層体からなる電解質膜とを持つ起電部を複数積層したユニットセルを備えた構造を有する。このような本発明では、電解質膜の保湿管理を目的としたシステムが不要で、かつ膜抵抗損の低減のためにイオン交換膜の膜厚を薄くしてもメタノールなどの燃料の浸透が発生しない良好な燃料電池を得ることができる。

【0044】すなわち、従来の電解質膜、つまりフルオロカーボンスルホン酸重合体またはフルオロカーボンカルボン酸重合体からなるイオン交換膜（固体高分子電解質膜）は温度や含水率の低下により膜の機械的強度が低下し、長時間使用することができない。電解質膜の含水率の低下は、プロトン伝導により樹脂内部の水が酸化剤極側に移動することで起こり、その結果として同膜内部で含水分布に偏りが生じる。そのため、電解質膜の強度劣化が起こる。

【0045】これに対し、本発明はプロトン導電性を有する有機化合物膜（固体高分子電解質膜）の燃料極側の面に水の移動を伴わない機構でプロトン導電がなされる特定の無機系ガラス膜を配置することによって、プロトン伝導や揮散による前記有機化合物膜（固体高分子電解質膜）中の水の移動を抑制し、電解質膜の劣化を防止できる。

【0046】特に、燃料極側に対向した前記無機系ガラス膜の面を緻密な面（細孔の小さいゲルもしくはガラス面、望ましくは細孔が開放気孔）にすることによって、前記有機化合物膜（固体高分子電解質膜）からの水の損失やメタノールの透過を効率よく抑制することができる。

【0047】また、前記酸化剤極側の前記有機化合物膜（固体高分子電解質膜）の面にもプロトン伝導性を有する無機系ガラス膜を配置することによって、燃料電池を作動させた時に酸化剤極に生成する水を効率よく電解質膜側に戻すことができる。特に、前記酸化剤極と対向する無機系ガラス膜の面の細孔径の大きくすることによって、酸化剤極に生成する水を電解質膜側により一層効率よく還流させることができると可能になる。その結果、従来必要であった電解質膜の保湿のための付属機器が不要になり、燃料電池のシステムをコンパクトにすることができる。

【0048】さらに、燃料としてメタノールを用いた場合、従来の電解質膜（高分子イオン交換膜）では、メタノールが電解質膜を浸透して、燃料極側から酸化剤極側へと移動し、酸化剤極で直接酸化反応が起こり、燃料のロス、発電効率が生じる。メタノールの浸透は、高分子材料を電解質膜として用いたことによって起こる現象である。

【0049】本発明のようにプロトン導電性を有する有機化合物膜（固体高分子電解質膜）の燃料極側の面に特定の無機系ガラス膜を配置して緻密化することによって、メタノールの浸透を抑え、燃料を有効に利用することができる。

【0050】したがって、本発明によれば電解質膜の劣化による電極の短絡による不具合を起こすことなくイオン交換膜の厚さを薄くでき、かつ燃料の浸透を抑制することで膜抵抗損が低減され、さらに燃料が有効に使用できることが可能な高出力の燃料電池を得ることができることである。

【0051】2) 燃料電池
20 この燃料電池は、燃料極と、酸化剤極と、これら両電極に挟持され、プロトン導電性を有する無機系ガラスからなる電解質膜とを持つ起電部を複数積層したユニットセルを備えた構造を有する。このような燃料電池の起電部は、例えば図2に示すように燃料極1（触媒担持カーボン）と、酸化剤極2（触媒担持カーボン）と、これら両電極1、2に挟持され、プロトン導電性を有する無機系ガラスからなる電解質膜3とから構成される。

【0052】前記プロトン導電性を有する無機系ガラスとしては、前記1)の燃料電極で説明したのと同様なものが用いられる。

【0053】前記電解質膜は、燃料極側に対向した面を緻密な面（細孔の小さいゲルもしくはガラス面）とし、酸化剤極側に対向した面を細孔径の大きい面とすることが好ましい。前記細孔径の小さい面は、10～1000nmの細孔を有し、前記細孔径の大きな面は500～3000nmの細孔を有することが好ましい。前記電解質膜において、燃料極側に対向した面の細孔は独立細孔とし、酸化剤極側に対向した面の細孔は貫通細孔とすることが望ましい。

40 【0054】このような燃料極側、酸化剤極側の面で細孔分布が異なる無機系ガラスからなる電解質膜は、例えば細孔分布の異なる複数の無機系ガラス膜を予め作製した後、接合させて作製してもよいし、膜形成過程で細孔の異なる無機系ガラス膜を連続的に積層させて作製してもよい。

【0055】細孔分布の異なる無機系ガラス膜は、乾燥抑制剤（例えばホルムアミド）や触媒（酸性、塩基性）の量を制御することにより作製することが可能である。ゾル-ゲル法で無機系ガラスからなる膜を作製する場合、混合金属アルコレートにホルムアミドなどの乾燥

抑制剤を多く添加すると大きな細孔を有する膜が作製できる。

【0056】前記電解質膜の厚さは、特に限定しないが、200μm以下にすることが好ましい。

【0057】前述した燃料電池は、例えば次のような方法により組み立てられる。

【0058】(1) プロトン導電性を有する無機系ガラスからなる電解質膜の両面にガス拡散性を有する燃料極および酸化剤電極をそれぞれ接合して起電部を作製する。つづいて、複数の前記起電部をカーボンベーバー等の集電体を間に挟んで積層する。このようなユニットセルを燃料ガス（水素ガス、メタノール等）、液体燃料（メタノール等）または酸化剤ガス（酸素ガスまたは空気等）の通路となる溝が形成された一対の導電性の室枠に挟み込むことにより燃料電池を組み立てる。

【0059】(2) 前記電解質膜またはカーボンベーバーのような集電体の両面または片面に、白金担持カーボンとスルホン酸型パーカルオロカーボン重合体の混合物からなるガス拡散正の電極を塗布法、スプレー法または印刷法等により形成する。つづいて、これらを例えば120～350°C、2～100kg/cm²にてホットプレス法等により密着させることにより、複数の起電部を積層したユニットセルを作製する。このようなユニットセルを燃料ガス（水素ガス等）、液体燃料（メタノールまたはメタノールと水の混合液等）または酸化剤ガス（酸素ガスまたは空気等）の通路となる溝が形成された一対の導電性の室枠に挟み込むことにより燃料電池を組み立てる。

【0060】以上説明したように本発明に係わる燃料電池は、燃料極と、酸化剤極と、これら両電極に挟持され、プロトン導電性を有する無機系ガラスからなる電解質膜とを持つ起電部を複数積層したユニットセルを備えた構造を有するため、メタノール等の液体燃料の電解質膜への浸透を抑制することにより、電解質膜の劣化を防止できる。その結果、高出力、高信頼性の燃料電池を得ることができる。

【0061】特に、燃料極側に対向した面を緻密な面（細孔の小さいゲルもしくはガラス面）とし、酸化剤極側に対向した面を細孔径の大きい面とする電解質膜を用いることによって、メタノールなどの液体燃料の浸透発生をより効果的に防止し得る燃料電池を提供できる。

【0062】次に、本発明に係わる別の燃料電池を説明する。

【0063】本発明の燃料電池は、燃料極、酸化剤極およびこれら両電極に挟持された電解質膜を有する起電部を複数積層したユニットセルを備えた構造を有する。この燃料電池は、燃料として液体燃料が用いられる。前記電解質膜に接する燃料極および酸化剤極の触媒層は、それぞれ複数の触媒粒子およびプロトン導電性粒子を有すると共に、前記触媒粒子が前記プロトン導電性粒子によ

り互いに電気的に接続されている。つまり、前記プロトン導電性粒子は前記触媒粒子間に網目状に存在して前記触媒粒子を電気的に相互に接続する導電バスとして機能している。

【0064】このような起電部は、例えば以下に説明する図3および図4、または図5および図6に示す構造を有する。

【0065】(1) 図3および図4に示す起電部

図3に示す起電部は、電解質膜11の燃料電極側および酸化剤電極側にそれぞれ触媒層12、13が設けられた構造を有する。前記各触媒層12、13は、図4に示すように複数の担持体14表面に複数の微細な触媒粒子15および電気的に相互に接続された複数の微細なプロトン導電性粒子16が担持され、ネットワーク状の前記プロトン導電性粒子16により前記担持体14内の複数の前記触媒粒子15および担持体14間の複数の前記触媒粒子15を導通した構造を有する。

【0066】前記電解質膜は、例えばプロトン導電性を有する無機系ガラスから作られる。この無機系ガラスとしては、例えばガラス形成酸化物であるP₂O₅、SiO₂、B₂O₃、GeO₂、As₂O₃やガラス中間酸化物であるAl、Ga、Sc、Ti、Zr、Y、V、W、Nb、Mo、In、Sn、Fe、Sb、Bi、Pb、Th、Se、ランタノイド系、Ni、Cr、Co、Zn、Cu、Ag、Pd、Hf、Ta、Te、Po、Tl、Cdなどの遷移金属酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、または高原子価イオンの酸化物、或いはこれらの混合物を用いることができる。

【0067】前記触媒層の担持体としては、例えばカーボンを用いることができる。この担持体は、0.01～0.2μmの平均粒径を有することが好ましい。

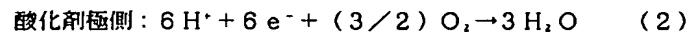
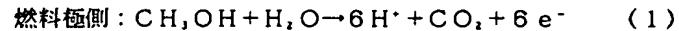
【0068】前記燃料電極側の触媒粒子としては、例えばPt-Ru、Pt-Sn等を用いることができる。この触媒粒子は、1～10nmの平均粒径を有することが好ましい。

【0069】前記酸化剤電極側の触媒粒子としては、例えばPt等を用いることができる。この触媒粒子は、1～10nmの平均粒径を有することが好ましい。

【0070】前記プロトン導電性粒子としては、例えばガラス形成酸化物であるP₂O₅、SiO₂、B₂O₃、GeO₂、As₂O₃やガラス中間酸化物であるAl、Ga、Sc、Ti、Zr、Y、V、W、Nb、Mo、In、Sn、Fe、Sb、Bi、Pb、Th、Se、ランタノイド系、Ni、Cr、Co、Zn、Cu、Ag、Pd、Hf、Ta、Te、Po、Tl、Cdなどの遷移金属酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、または高原子価イオンの酸化物、或いはこれらの混合物からなる無機系のものが好ましい。このプロトン導電性粒子は、1～20nmの平均粒径を有することが好ましい。

【0071】前記担持体表面に対する前記プロトン導電性粒子の被覆率は、15%以上、60%未満にすることが好ましい。このプロトン導電性粒子の被覆率は、前記担持体をプロトン導電性粒子を含むスラリーへの浸漬処理の回数により制御できる。前記プロトン導電性粒子の被覆率を15%以下にすると、前記触媒粒子間を良好に導電性させることができることが困難になる。一方、前記プロトン導電性粒子の被覆率を60%以上にすると電子伝導性を阻害する恐れがある。より好ましい前記担持体表面に対する前記プロトン導電性粒子の被覆率は、10~40%である。

【0072】(2) 図5および図6に示す起電部図5に示す起電部は、電解質膜21の燃料電極側および酸化剤電極側にそれぞれ例えれば白金からなる電子伝導性を有する薄膜22、23を備えた触媒層24、25が設けられた構造を有する。前記各薄膜22、23には、例えれば数μm程度の複数の通気孔26、27がそれぞれ開口されている。また、前記各薄膜22、23には例えればサブミクロンの細孔28、29がそれぞれ形成されている。これらの細孔28、29内には、図6に示すように複数の微細な触媒粒子30および電気的に相互に接続さ*



燃料電極側では、例えればPt-Ruのような触媒によって、1分子のメタノールと1分子の水から6個のプロトンと電子を発生する。発生したプロトンは燃料電極触媒層から酸化剤電極側に向かって電解質膜中を移動し、酸化剤電極側の触媒層で酸素と反応して水を生成する。

【0078】前述したように燃料電極および酸化剤電極の触媒層は、電子及びプロトンの生成、消費の場であると同時に両者の伝導のバスを形成し各々を集電板、電解質膜に伝達する機能を有する必要がある。

【0079】通常、触媒層は電子伝導性を有するカーボン粒子の担持体を骨格とした多孔質体構造にすることにより電子伝導性を保持する。さらに、電子伝導性を有するPt、Pt-Ru系の貴金属触媒をカーボン担持体上に析出させることにより触媒上での電子の発生、伝達が可能になる。

【0080】燃料電極触媒は、前記式(1)に示すように電子の生成と同時にプロトンを生成して電解質膜中への移動バスを有する必要がある。

【0081】触媒層にプロトン導電性を付与するには、従来より触媒をプロトン導電性を有するナフィオンを溶解させた有機溶液に浸漬させ、乾燥させる手法が採用されている。このプロセスにより、ナフィオンの含浸処理を施さない触媒層を用いる場合に比べて電池性能は向上する。しかしながら、触媒層内でのナフィオンの付着は部分的で非連結的であるため、十分な特性を発揮することができない。特に、メタノールを燃料として用いる場合には、メタノールの強い溶解性によって、有機系素材

*れた複数の微細なプロトン導電性粒子31が担持され、ネットワーク状の前記プロトン導電性粒子31により前記孔28、29内で複数の前記触媒粒子30を相互に導通している。

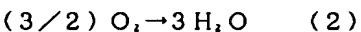
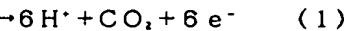
【0073】前記電解質膜、燃料電極側の触媒粒子、酸化剤電極側の触媒粒子およびプロトン導電性粒子の被覆率は、前記(1)の起電部で説明したのと同様である。

【0074】以上説明したように本発明によれば、メタノールのような液体燃料を用い、それぞれ複数の触媒粒子およびプロトン導電性粒子を有すると共に、前記触媒粒子が前記プロトン導電性粒子により互いに電気的に接続された燃料電極および酸化剤電極の触媒層を有することによって、高性能で小型化が可能な燃料電池を得ることができる。

【0075】すなわち、メタノールのような液体燃料を改質器を用いずに直接電池内で反応を生じさせる直接改質型のメタノール燃料電池が考案されている。

【0076】メタノールを直接電極上で改質する電池においては、次式のような電池反応を生じる。

20 【0077】



であるナフィオンの溶解、剥離が生じ電池性能が大幅に劣化する。また、メタノールを燃料として用いる場合には直接電解質膜を透過し開路電圧を低下させることに伴う性能低下が起る恐れがある。

【0082】このようなことから、本発明は前述した図3に示すようにカーボンの担持体14上に網目状にプロトン導電性粒子16を形成して触媒粒子15の導電バスとして利用することによって、担持体14表面で発生するプロトンを効率的に反応に寄与させることができる。同時に、担持体14間のプロトン伝導の連結バスが形成され触媒層全体で改質反応が生じることにより、高い改質効率が得られる。その結果、メタノールのような液体燃料を改質器を用いずに直接電池内で反応を生じさせる直接改質型のメタノール燃料電池において、高性能化および小型化を図ることが可能になる。

【0083】特に、プロトン導電性粒子としてP₂O₅、-SiO₂等の無機系のものを用いればメタノールのような液体燃料を使用した場合、触媒層から前記導電性粒子が溶解、剥離するのを防止することができる。その結果、電池性能をより一層向上させることができる。

【0084】また、前述した図5に示すように白金のような電子伝導性薄膜22、23の細孔28、29内で網目状にプロトン導電性粒子31を形成して触媒粒子30の導電バスとして利用することによって、前記電子伝導性薄膜22、23の細孔28、29内で発生するプロトンを効率的に反応に寄与させることができる。その結果、メタノールのような液体燃料を改質器を用いずに直

接電池内で反応を生じさせる直接改質型のメタノール燃料電池において、高性能化および小型化を図ることが可能になる。

【0085】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

【0086】(実施例1) $CF_3=CF_2$ と $CF_3=CF$ $O CF_2 CF (CF_3) O (CF_3) SO_2 F$ との共重合体からなるイオン交換容量1.1ミリ当量/gの乾燥樹脂の共重合体粒子を、ジメチルスルホキシド30重量%と苛性カリ15重量%との混合水溶液中で加水分解を行い、水洗した後1N塩酸中に浸漬した。つづいて、この粒子を水洗し、60°Cで1時間乾燥した。得られた共重合体粒子をエタノールに溶解させ、5重量%の共重合体を含有するエタノール溶液を調製した。この分散液をガラス板上に塗布し、室温で1時間風乾した後、さらに80°Cで1時間乾燥して厚さ50μmの燃料電池用イオン交換膜(固体高分子膜)を得た。

【0087】また、テトラメトキシシラン、テトラメトキシリジン酸およびテトラ-*i*-ブロボキシチタンに水-エタノール混合溶液を総金属アルコレートに対して4:1のモル比で混合した。つづいて、この溶液にエタノールとホルムアミドの比が1:1の混合液を加えて混合金属アルコレート液を調製した。この混合金属アルコレート液にガラス基板を浸漬し、加水分解用触媒としてHC1(またはアンモニア)を加え室温で加水分解処理を行って前記ガラス基板に加水分解によるゲル状膜を形成した。その後、前記ガラス基板を混合金属アルコレート液から取り出し、乾燥させることにより、ガラス基板上に厚さ約30μmの乾燥ゲル膜を作製した。

【0088】得られた乾燥ゲル膜を約700°Cで5時間大気雰囲気で熱処理してプロトン導電性を有する $P_2O_5 - S i O_2 - TiO_2$ からなる無機系ガラス膜を作製した。このガラス膜の細孔分布を測定したところ、1000nm以下の細孔分布(ピーク値は約500nm)を有していた。

【0089】次いで、前記固体高分子膜の片面(燃料極側となる面)に前記無機系ガラス膜を積層して電解質膜を作製した。この電解質膜の両面に、Ptを担持したカーボンブラック60重量部と前記無機系ガラスの混合ゾル40重量部とからなる厚さ約150μmのガス拡散電極(Pt担持量0.5mg/cm²)を温度150°C、圧力10kg/cm²で10秒間の条件で、ホットプレス法により接合した。

【0090】得られた電極-膜接合体を電池性能測定用セルに組み込んで、セル温度80°Cで、燃料極および酸化剤極にそれぞれ乾燥した水素と空気を供給し、電流密度0.5A/cm²で連続放電試験を行った。その結果、0.69Vの端子電圧を取出すことができた。また、この試験を100時間以上行なっても出力の変化が認めら

れなかった。

【0091】(比較例1) 実施例1と同様な固体高分子膜のみからなる電解質膜を用いた以外は、実施例1と同様な電極-膜接合体を得た。この電極-膜接合体を電池性能測定用セルに組み込んで、実施例1と同様に放電試験を行ったが、100時間以上試験すると開放起電力がきわめて低く、電圧を取り出すことができなかった。電極-膜接合体を調べたところ、接合体内部での電極の短絡が発生していた。

10 【0092】(実施例3) テトラメトキシシランおよびテトラメトキシリジン酸に水-エタノール混合溶液を総金属アルコレートに対して4:1のモル比で混合した。つづいて、この溶液にエタノールとホルムアミドの比が3:1~1:1の混合液をそれぞれ加えて5種の混合金属アルコレート液を調製した。これら混合金属アルコレート液にガラス基板を順次浸漬し、加水分解用触媒としてHC1(またはアンモニア)を加え室温で加水分解処理をそれぞれ行って前記ガラス基板に加水分解によるゲル状膜が約20μm被覆されるように形成し、乾燥することにより約100μmの乾燥ゲル膜を作製した。この乾燥ゲルを約700°Cで5時間大気雰囲気で熱処理することで表裏面で細孔分布の異なる $P_2O_5 - S i O_2$ の無機系ガラスからなる電解質膜を得た。この電解質膜は、厚さが50μmであり、膜面の細孔分布は緻密面で500nm以下、多孔面では500~2000nmであった。

【0093】次いで、前記無機系ガラスからなる電解質膜の両面(緻密面を燃料極側、多孔面を酸化剤側)に、Ptを担持したカーボンブラック60重量部と実施例1と同様な無機系ガラスの混合ゾル40重量部とからなる厚さ約150μmのガス拡散電極(Pt担持量0.5mg/cm²)を温度150°C、圧力10kg/cm²で10秒間の条件で、ホットプレス法により接合した。

【0094】得られた電極-膜接合体を電池性能測定用セルに組み込んで、セル温度80°Cで、アノードおよびカソードにそれぞれ乾燥した水素と空気を供給し、電流密度0.5A/cm²で連続放電試験を行った。初期の端子電圧は0.68Vであり、1000時間後の端子電圧の低下は約5%であった。

40 【0095】(比較例2) $CF_3=CF_2$ と $CF_3=CF$ $O CF_2 CF (CF_3) O (CF_3) SO_2 F$ との共重合体からなるイオン交換容量1.0ミリ当量/gの乾燥樹脂を220°Cで押出製膜し、厚さ50μmのフィルムを得た。このフィルムをジメチルスルホキシド30重量%と苛性カリ15重量%との混合水溶液中で加水分解を行い、水洗後、1N塩酸中に浸漬した。つづいて、このフィルムを水洗し、その四辺を専用治具で拘束した後、60°Cで1時間乾燥し、イオン交換膜(固体高分子膜)を得た。

50 【0096】得られた固体高分子膜を電解質膜として用

いた以外、実施例2と同様な方法により電極-膜接合体を得た。この電極-膜接合体を電池性能測定用セルに組み込んで、実施例2と同様に連続放電試験を行った。

【0097】その結果、初期の端子電圧は0.69Vであり実施例2と同等であったが、約500時間経過した後に端子電圧が急激に低下し、0.5A/cm²での放電が不可能となった。電極-膜接合体を調べたところ、電解質膜内部に多数の亀裂が認められた。

【0098】(実施例3) テトラメトキシシラン、テトラメトキシリ酸およびテトラ-*i*-プロポキシチタンに水-エタノール混合溶液を総金属アルコレートに対して4:1のモル比で混合した。つづいて、この溶液にエタノールとホルムアミドの比が3:1~1:1の混合液をそれぞれ加えて5種の混合金属アルコレート液を調製した。これら混合金属アルコレート液にガラス基板を順次浸漬し、加水分解用触媒としてHCl(またはアンモニア)を加え室温で加水分解処理をそれぞれ行って前記ガラス基板に加水分解によるゲル状膜が約20μm被覆されるように形成し、乾燥することにより約100μmの乾燥ゲル膜を作製した。この乾燥ゲルを約700°Cで5時間大気雰囲気で熱処理することで表裏面で細孔分布の異なるP₂O₅-SiO₂-TiO₂の無機系ガラスからなる電解質膜を得た。この電解質膜は、厚さが50μmであり、膜面の細孔分布は緻密面で500nm以下、多孔面では500~2000nmであった。

【0099】次いで、前記無機系ガラスからなる電解質膜の両面(緻密面を燃料極側、多孔面を酸化剤極側)に、Ptを担持したカーボンブラック60重量部と実施例1と同様な無機系ガラスの混合ゾル40重量部とからなる厚さ約150μmのガス拡散電極(Pt担持量0.5mg/cm²)を温度150°C、圧力10kg/cm²で10秒間の条件で、ホットプレス法により接合した。

【0100】得られた電極-膜接合体を電池性能測定用セルに組み込んで、セル温度80°Cで、アノードおよびカソードにそれぞれメタノールと水を1:1で混合した液体と空気を供給し、電流密度0.5A/cm²で連続放電試験を行った。初期の端子電圧は0.68Vであり、1000時間後の端子電圧の低下は約5%であった。

【0101】(比較例3) CF₃=CF₂とCF₃=CFOCF₂CF(CF₃)O(CF₃)₂SO₂Fとの共重合体からなるイオン交換容量1.0ミリ当量/gの乾燥樹脂を220°Cで押出製膜し、厚さ50μmのフィルムを得た。このフィルムをジメチルスルホキシド30重量%と苛性カリ15重量%との混合水溶液中で加水分解を行い、水洗後、1N塩酸中に浸漬した。つづいて、このフィルムを水洗し、その四辺を専用治具で拘束した後、60°Cで1時間乾燥し、燃料電池用のイオン交換膜(固体高分子膜)を得た。

【0102】得られた固体高分子膜を電解質膜として用

いた以外、実施例3と同様な方法により電極-膜接合体を得た。この電極-膜接合体を電池性能測定用セルに組み込んで、実施例3と同様に連続放電試験を行った。

【0103】その結果、初期の端子電圧は0.69Vであり実施例2と同等であったが、約500時間経過した後に端子電圧が急激に低下し、0.5A/cm²での放電が不可能となった。電極-膜接合体を調べたところ、酸化剤極側にメタノールが透過していることが認められた。

10 【0104】(実施例4) まず、粒径0.1μm程度のカーボン粒子をP₂O₅-SiO₂系溶液に浸漬し、乾燥させた。この浸漬・乾燥過程を数回繰り返して重量増換算でP₂O₅-SiO₂系被膜が20%の被覆率を有するカーボン・P₂O₅-SiO₂系複合粒子を合成した。この複合粒子に、Pt-Ru系触媒を溶液析出法により付着させ複合触媒粒子を得た。つづいて、この複合触媒粒子をカーボンクロス上に塗布して燃料極を作製した。

【0105】また、前記カーボン・P₂O₅-SiO₂系複合粒子にPtブラック触媒を溶液析出法により付着させた複合触媒粒子を得た。この複合触媒粒子をカーボンクロス上に塗布して酸化剤極を作製した。

【0106】次いで、図7に示すように前記燃料極41(寸法:32mm×32mm)と、前記酸化剤極42(寸法:32mm×32mm)とで、P₂O₅-SiO₂系の電解質膜43をそれらの触媒層が前記電解質膜43と接するように挟持した。これらの積層物を120°Cで5分間、100kg/cm²の圧力でホットプレスして接合することにより起電部44を作製した。この起電部44の前記燃料極41側に平均孔径100μm、気孔率30 70%のカーボン多孔質板からなる燃料気化板45および平均孔径5μm、気孔率40%のカーボン多孔質板からなる燃料浸透板46をこの順序で重ね、これらを深さ2mm、幅1mmの酸化剤ガス供給溝47を有する酸化剤極側ホルダ48と燃料極側ホルダ49の内部に組み込んで反応面積10cm²の単電池を作製した。

【0107】液体燃料としてメタノールと水の1:1(モル比)混合液を得られた単電池の燃料浸透板46の側面から毛管力で導入し、酸化剤ガスとして1atmの空気を100ml/minで酸化剤極側ホルダ48の供給溝47に流して80°Cで発電を行った。この電池の電流-電圧特性を図8に示す。

【0108】(実施例5) 直径0.2μm細孔が形成された厚さ10μmのPt箔をP₂O₅-SiO₂系溶液に圧入含浸し乾燥させた。この圧入・乾燥過程を数回繰り返してP₂O₅-SiO₂系被膜の連結状バスを前記Pt箔の細孔内に形成した。このPt箔をPt-Ru系触媒溶液に圧入含浸し、析出法により細孔内部に触媒粒子を付着させた。つづいて、得られたPt箔をカーボンクロス上に圧着して燃料極を作製した。

50 【0109】また、細孔内部にP₂O₅-SiO₂系被膜

の連結状態が形成されたPt箔をPtブラック系触媒溶液に圧入含浸し、析出法により細孔内部に触媒粒子を付着させた。つづいて、得られたPt箔をカーボンクロス上に圧着して酸化剤極を作製した。

【0110】次いで、得られた燃料極（寸法：32mm×32mm）および酸化剤極（寸法：32mm×32mm）を用いて実施例4と同様な図7に示す反応面積10cm²の単電池を作製した。

【0111】得られた単電池について、実施例4と同様な条件で発電を行った。この電池の電流-電圧特性を図8に示す。

【0112】（比較例4）まず、カーボン担持体に触媒としてPt-Ruを溶液析出法で付着させ、これをカーボンクロス上に塗布した後、ナフィオン溶液に浸漬し、乾燥することにより燃料極を作製した。

【0113】また、カーボン担持体に触媒としてPtブラック触媒を溶液析出法で付着させ、これをカーボンクロス上に塗布した後、ナフィオン溶液に浸漬し、乾燥して酸化剤極を作製した。

【0114】次いで、前記燃料極（寸法：32mm×32mm）と、前記酸化剤極（寸法：32mm×32mm）と、バーフルオロスルホン酸からなる電解質膜をこれらの触媒層が前記電解質膜と接するように挟持した。これらの積層物を120°Cで5分間、100kg/cm²の圧力でホットプレスして接合することにより起電部を作製した。

【0115】得られた起電部を用いて実施例4と同様な図7に示す反応面積10cm²の単電池を作製した。

【0116】得られた単電池について、実施例4と同様な条件で発電を行った。この電池の電流-電圧特性を図8に示す。

【0117】図8から明らかなように、実施例4、5の液体燃料電池においては5A位まで安定して出力が取り出せるが、比較例4の液体燃料電池においては電流の増加と共に速やかに出力が低下し、2Aも電流が取れない。比較例4の液体供給型燃料電池の性能が低い原因是、液体燃料と燃料極との間の電極反応活性が低いことによる。これに対し、実施例4、5の燃料電池は、電極反応活性が高く高負荷でも安定して高い性能が得られる。

*40

*【0118】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば電解質膜の保湿管理を目的としたシステムが不要で、かつ膜抵抗の低減のためにイオン交換膜の膜厚を薄くしてもメタノールなどの燃料の浸透が発生しない高出力、高信頼性の燃料電池を提供できる。

【0119】また、本発明によれば、メタノール等の液体燃料の電解質膜への浸透を抑制することにより、電解質膜の劣化を抑制して、出力特性を向上した燃料電池を提供することができる。

【0120】さらに、本発明によれば高性能化および小型化を図ることが可能で小型機器の電源として有用な直接改質型のメタノール燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る燃料電池における起電部の一形態を示す概略図。

【図2】本発明に係る燃料電池における起電部の別の形態を示す概略図。

【図3】本発明に係る燃料電池における起電部のさらに別の形態を示す概略図。

【図4】図3の触媒層の拡大概略図。

【図5】本発明に係る燃料電池における起電部のさらに別の形態を示す概略図。

【図6】図5の触媒層の拡大概略図。

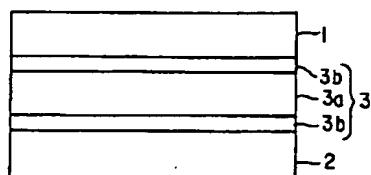
【図7】本発明の実施例で用いたメタノール供給型燃料電池起電部の構成図。

【図8】本発明の実施例4、5および比較例4に係る燃料電池の電流-電圧特性図。

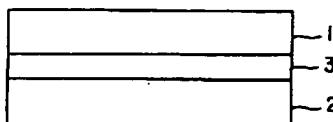
30 【符号の説明】

- 1, 41…燃料極、
- 2, 42…酸化剤極、
- 3, 11, 43…電解質膜、
- 12, 13, 24, 25…触媒層、
- 14…担持体、
- 15, 30…触媒粒子、
- 16, 31…プロトン導電性粒子、
- 22, 23…イオン伝導性薄板、
- 28, 29…細孔。

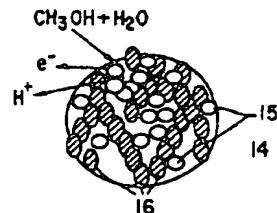
【図1】



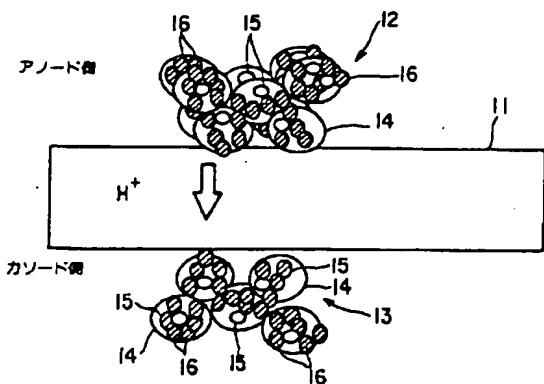
【図2】



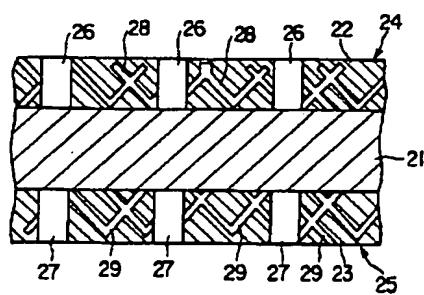
【図4】



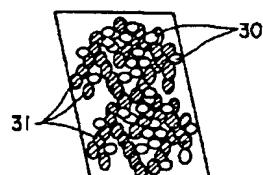
【図3】



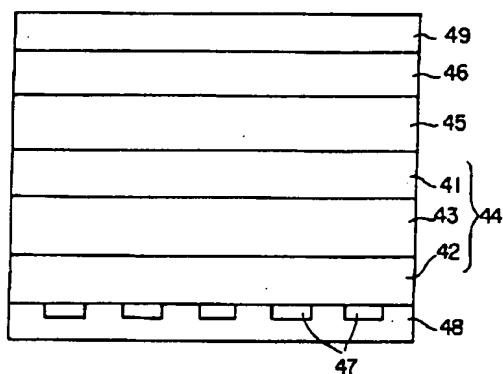
【図5】



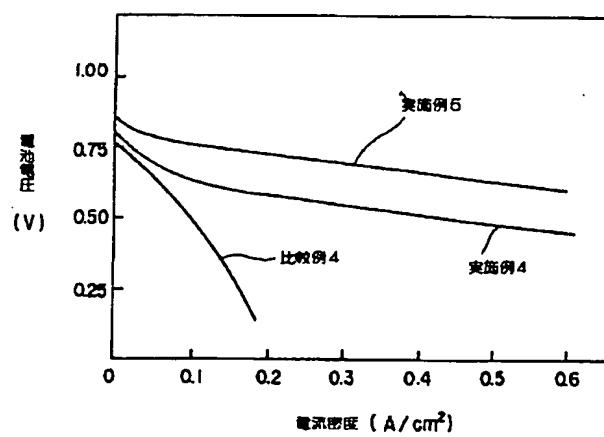
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 赤坂 芳浩
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者 安田 一浩
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 高下 雅弘
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
F ターム(参考) SH018 AA06 AS02 AS03 EE12
SH026 AA06 CX05 EE12 EE19 HH04